

WATER-SOLUBLE GRAFT POLYMER AND PREPARATION AND APPLICATION THEREOF

Publication number: JP8208769

Publication date: 1996-08-13

Inventor: MAEDA YOSHIHIRO; YAMAGUCHI SHIGERU;
NISHIBAYASHI HIDEYUKI

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Classification:

- international: **C11D3/37; C08F283/06; C11D3/37; C11D3/37;
C08F283/00; C11D3/37; (IPC1-7): C11D3/37;
C08F283/06**

- european:

Application number: JP19950017044 19950203

Priority number(s): JP19950017044 19950203

Report a data error here

Abstract of JP8208769

PURPOSE: To prepare a water-soluble graft polymer which possesses excellent gelation resistance and detergency by grafting a plurality of predetermined compds. onto a polyether compd. to bring the gelation resistance to a particular level. **CONSTITUTION:** A monomer component comprising pref. 40 to 90mol% (meth) acrylic acid and pref. 10 to 60mol% ethylenically unsatd. dicarboxylic acid (e.g. maleic acid) is grafted onto a polyether compd., having a number-average mol.wt. of not less than 200, with not less than 50mol% ethylene oxide being pref. present as the constituent unit to bring the gelation resistance to not more than 0.16. The amt. of the monomer component used is pref. 5 to less than 25wt.% based on the polyether compd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208769

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 F 283/06
// C 1 1 D 3/37

識別記号 庁内整理番号
MQU

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-17044

(22) 出願日 平成7年(1995)2月3日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 前田 喜浩

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(72) 発明者 山口 繁

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(72) 発明者 西林 秀幸

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(54) 【発明の名称】 水溶性グラフト重合体、その製法および用途

(57) 【要約】

【目的】 (メタ) アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体が、高いグラフト率でポリエーテルにグラフトされ、かつ耐ゲル性の良い水溶性グラフト重合体の製造方法及びこの水溶性重合体を含む洗剤組成物を提供する。

【構成】 本発明は、エチレンオキサイドを80mol%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のポリエーテル化合物(A)に、(メタ)アクリル酸(b1) 40~90mol%およびエチレン性不飽和ジカルボン酸(b2) 10~60mol%からなる単量体成分

(B)をポリエーテル化合物(A)に対して5wt%以上25wt%未満の量で、重合開始剤の存在下で実質的に溶媒を用いず、120℃以上の温度でグラフト重合反応させることを特徴とする水溶性グラフト重合体の製造方法及びこの水溶性グラフト重合体を含む洗剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエーテル化合物に（メタ）アクリル酸およびエチレン性不飽和ジカルボン酸がグラフトしてなり、耐ゲル化性が0.16以下である水溶性グラフト重合体。

【請求項2】 エチレンオキシドを50m o 1%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のポリエーテル化合物（A）に、（メタ）アクリル酸（b1）40～90m o 1%およびエチレン性不飽和ジカルボン酸（b2）10～60m o 1%からなる単量体成分（B）をポリエーテル化合物（A）に対して5重量%以上25重量%未満の使用量でグラフト重合して水溶性グラフト重合体を得るに際し、ポリエーテル化合物（A）に単量体成分（B）を重合開始剤の存在下で実質的に溶媒を用いず、かつ単量体成分（b2）の使用量の半量以上を予めポリエーテル化合物に混合したのち、残部の単量体成分（B）および重合開始剤を添加し、120℃以上の温度でグラフト重合反応させることを特徴とする水溶性グラフト重合体の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の水溶性グラフト重合体、および界面活性剤を含有してなる洗剤組成物。

【請求項4】 請求項2に記載の製造方法で得られる水溶性グラフト重合体、および界面活性剤を含有してなる洗剤組成物。

【請求項5】 請求項2に記載の製造方法で得られる水溶性グラフト重合体0.1%～15%、およびノニオン性界面活性剤50%以上を含有して成る洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エチレンオキシドを主成分とするポリエーテルに、（メタ）アクリル酸およびマレイン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸を高いグラフト率の、いいかえるとポリエーテルにグラフトしていない単量体の重合体が少なく、かつ耐ゲル性の良好な水溶性グラフト重合体の製造方法に関する。

【0002】 また、本発明はポリエーテル化合物に（メタ）アクリル酸およびエチレン性不飽和ジカルボン酸がグラフトしてなり、耐ゲル化性が0.16以下である水溶性グラフト重合体に関する。

【0003】 さらに、本発明は該水溶性グラフト重合体を含有してなる洗剤組成物に関する。

【0004】

【従来の技術】 ポリエーテル化合物に（メタ）アクリル酸をグラフト重合する試みは、現在までにポリウレタン等の種々の用途分野で行われている。例えば、特開昭55-71710号公報には、全仕込量に対し3～15重量%のアクリル酸をポリオキシアルキレン化合物にグラフト重合した重合体とその製造方法が開示されている。しかし、この場合には、得られるグラフト重合体を、ビルダーや無機顔料等の分散剤に用いた場合、耐ゲル性が

悪いという問題がある。

【0005】 また、全仕込量に対し25重量%以上親水性エチレン性不飽和単量体をグラフト重合した場合、やはりカルボン酸密度が高すぎるため上記用途に用いた場合、耐ゲル性が悪いという問題がある。

【0006】 また、特開昭59-62614号公報には、少なくとも1つの疎水基を有するポリグリコールエーテルに、グラフト重合体基準で少なくとも20重量%以上の親水性エチレン性不飽和単量体をグラフト重合したグラフト重合体とその製造方法において、水またはトルエンの溶媒を用いる方法、または無溶媒でも反応温度が90℃以下である方法が開示されている。この方法で得られるグラフト重合体のグラフト効率は低く、グラフトしていない重合体が多く存在する。このグラフト重合体をビルダーや無機顔料等の分散剤に用いた場合、満足な性能が出ず、また液体洗剤用のビルダーとして用いた場合、重合体が分離してしまうという問題がある。

【0007】 さらに、特開平3-177406号公報にも、水溶媒中で重合して得られる同様のグラフト重合体が開示されている。しかし、開示された水溶媒中でグラフト重合する重合方法は、グラフト効率が悪く、得られる重合体の多くは、グラフトしていないポリカルボン酸であり、上記用途に使用する場合、耐ゲル性が非常に悪く目的の性能が得られないという問題がある。

【0008】 このように従来の技術では、グラフト効率が高く、なおかつ耐ゲル性が良いグラフト重合体を、容易に製造することはできなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、（メタ）アクリル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸が、グラフト率が高くポリエーテルにグラフトされ、なおかつ耐ゲル性の良い水溶性グラフト重合体の製造方法を提供することを課題とする。

【0010】 また、本発明はポリエーテル化合物に（メタ）アクリル酸およびエチレン性不飽和ジカルボン酸がグラフトしてなり、耐ゲル化性が0.16以下である水溶性グラフト重合体を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を改善し、グラフトしない重合体が少なく、耐ゲル性が改善された水溶性グラフト重合体の製造方法について鋭意検討を重ねた結果本発明を完成するに至った。

【0012】 本発明は、エチレンオキシドを50m o 1%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のポリエーテル化合物（A）に、（メタ）アクリル酸（b1）40～90m o 1%、およびエチレン性不飽和ジカルボン酸（b2）10～60m o 1%からなる単量体成分（B）を、ポリエーテル化合物（A）に対して5重量%以上25重量%未満の使用量でグラフト重合して、水溶性グラフト重合体を得るに際し、ポリエーテル化合物

(A)に単量体成分(B)を重合開始剤の存在下で実質的に溶媒を用いず、かつ(b2)の半量以上を予めポリエーテル化合物(A)に混合したのち、残部の単量体成分(B)および重合開始剤を添加し、120℃以上の温度でグラフト重合反応させることを特徴とする製造方法である。

【0013】また、本発明はポリエーテル化合物に(メタ)アクリル酸およびエチレン性不飽和ジカルボン酸がグラフトしてなり、耐ゲル化性が0.16以下である水溶性グラフト重合体である。

【0014】本発明で用いられるポリエーテル化合物(A)は、エチレンオキシドを50mol%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のものであり、エチレンオキシド、および他のアルキレンオキシドを、水またはアルコールを開始点として公知の方法で重合することにより得られる。

【0015】ポリエーテルを得るためのアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール等の炭素数1~22の1級アルコール；炭素数3~18の2級アルコール；t-ブタノール等の3級アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類；ソルビトール等のポリオール類が例示される。

【0016】エチレンオキシドと共重合可能な他のアルキレンオキシドとしては、特に限定はないがプロピレンオキシド、ブチレンオキシドが好ましい。また、エチレンオキシドと共重合可能な他のアルキレンオキシドを、全体として50mol%未満にする必要がある。50mol%以上になると、得られるグラフト重合体のグラフト率が低下する。さらに、ポリエーテル化合物(A)として、上記のようにして得られたポリエーテルのすべての末端、または一部の末端の水酸基を炭素数2~22の脂肪酸、コハク酸、無水コハク酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アジピン酸等のジカルボン酸でエステル化したものも挙げられる。

【0017】また、これらのポリエーテルの分子量は200以上である。分子量が200より小さいと、グラフトしないポリエーテルが多くなるという問題がある。また分子量が20000以上と高すぎると耐ゲル性が悪くなるという問題が生じるため、20000以下であることが好ましく、より好ましくは6000以下である。

【0018】本発明では、ポリエーテル化合物(A)に、(メタ)アクリル酸(b1)40~90mol%、およびエチレン性不飽和ジカルボン酸(b2)10~60mol%からなる単量体成分(B)を、ポリエーテル化合物(A)に対して5重量%以上25重量%未満の使用量でグラフト重合する必要がある。5重量%より少ないと、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度が少な

ぎて、各種の性能、例えば多価金属イオンキレート能、分散能等の性能が満足されない。また、25重量%以上ではカルボン酸密度が高過ぎて耐ゲル性が悪くなる。

(B)の(A)に対するグラフト重合の使用量は、7~23重量%がより好ましく、10~20重量%が最も好ましい。

【0019】(メタ)アクリル酸(b1)とエチレン性不飽和ジカルボン酸(b2)の共重合割合は、(b1)が40~90mol%、(b2)が10~60mol%である。ここで、(b2)が10mol%未満であると、グラフト重合体の側鎖部分の分子量が高くなり耐ゲル性が悪くなる。言い換えると、エチレン性不飽和ジカルボン酸(b2)を添加することにより、側鎖部分の分子量をコントロールすることができ、それにより耐ゲル性を良くすることができる。また、(メタ)アクリル酸(b1)が40mol%より少ないと、マレイン酸(b2)のグラフト重合体への導入率が低下し、残存する単量体が多くなるという問題がある。

【0020】グラフト重合は、重合開始剤の存在下で、実質的に溶媒を用いずに行われる。重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤を使用することができるが、有機過酸化物が特に好ましい。

【0021】有機過酸化物として例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メンタニルヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルキシルパーオキシド、ジキシルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)p-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)p-ジイソプロピルヘキシンのジアルキルパーオキシド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシエステル類；n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)パレエート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類；ジベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類などが挙げられる。

【0022】重合開始剤の量は、特に制限はないが、単量体(B)に対して好ましくは0.1~15重量%、より好ましくは0.5~10重量%使用する。これより少なくても多くても、ポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。また、重合開始剤はあらかじめポリエ

ーテルに添加しておくこともできるが、添加する単量体と同時に添加することもできる。

【0023】グラフト重合は実質的に無溶媒で行われる。水またはアルコール、トルエン等の有機溶剤を用いると、ポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。開始剤、モノマー添加の為に溶剤を使用する場合には、その量を極力少なく、好ましくは全量に対して5重量%以下にするか、添加後反応系からただちに留去することが好ましい。

【0024】重合温度は120℃以上、好ましくは120℃以上160℃以下で行われる。120℃より低いとポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。また、160℃より高い温度では、ポリエーテルおよびグラフトポリマーの熱分解が起こるおそれがある。

【0025】グラフト重合の際、ポリエーテル化合物(A)は、その一部または全量を初期に仕込むことが好ましい。また、エチレン性不飽和ジカルボン酸(b2)は使用量の半量以上をポリエーテル化合物(A)と共に初期に仕込むことが好ましい。そして、残りの単量体と開始剤を、ポリエーテルを120℃以上に加熱した後、別々に滴下する。この時、ポリエーテル化合物(A)の一部を初期に仕込む場合は、残りのポリエーテル化合物(A)は、開始剤または単量体と混合して滴下することもできる。

【0026】得られた重合体は分散剤、スケール防止剤として、そのまま水やアルコール等の溶剤に溶解して使用することもできるが、塩基を添加して使用することもできる。塩基としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩等の1価金属塩、カルシウム塩等の2価金属塩、アルミニウム塩等の3価金属塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩を挙げることができる。その際には、溶剤として水が好ましい。

【0027】本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体は、適度なカルボン酸密度であり、適度な分子量であるため固体粒子の分散作用に非常に優れている。また、グラフト率も高く耐ゲル性も良いことから、液体洗剤に配合した場合でも均一な溶液となり、沈殿、分離等が生じないため洗剤組成物として使用できる。また、本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体を含む洗剤組成物は、水溶性グラフト重合体を0.1%~15%、および界面活性剤および必要に応じて酵素を配合して使用することができる。

【0028】界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤を使用することができる。

【0029】アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸または

エステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

【0030】ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミンオキサイド等を挙げることができる。

【0031】両性界面活性剤としては、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができ、カチオン界面活性剤としては、第4アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0032】これらの界面活性剤の配合量は、5~70重量%配合するのが好適であり、20~60重量%の配合がより好ましい。但し、ノニオン性界面活性剤を使用する場合には、ノニオン性界面活性剤の濃度を50重量%以上とすることが、洗剤のコンパクト化、洗浄力向上の目的で好ましく60重量%以上が更に好ましく、70重量%以上が、最も好ましい。

【0033】本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体を含む洗剤組成物に配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼ等が好ましい。酵素の配合量は、0.01~5重量%が好ましい。この範囲を外れると、界面活性剤とのバランスがくずれ、洗浄力を向上させることができない。

【0034】本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体を含む洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、蛍光剤、漂白剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合してもよい。また、ゼオライトを配合してもよい。アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、DTPA(ジエチレントリアミン六酢酸)、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。

【0035】さらに、本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体は、水に難溶性の無機物または有機物の分散剤として良好な性能を発揮する。たとえば、紙コーティングに用いられる重質ないし軽質炭酸カルシウム、クレイ等の無機顔料の分散剤、セメント、石炭などの水スラリー用分散剤として良好な性能を発揮する。その他にも、冷却水系、ボイラー水系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜でのスケール防止の水処

理剤、染色助剤や繊維の帯電防止助剤等の繊維処理剤にも使用することができる。

【0036】さらに、本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体は、架橋剤で架橋することで吸水性樹脂として使用することができる。本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体はグラフト率が高いため、架橋剤で架橋してなる吸水性樹脂は可溶分が少なく、また、ポリエーテルを主鎖に含むために耐塩性の高い吸水性樹脂が得られる。架橋は公知の方法で行われ特に制限はないが、好ましくはグラフト重合体のカルボン酸と架橋剤の反応で行われる。

【0037】

【実施例】

（実施例1）温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量1100のモノメトキシポリエチレングリコール100重量部、マレイン酸10重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸13重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.2重量部を別々に、2時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（48%溶液）を、攪拌しながらpH7.5となる量加え、グラフト重合体1のナトリウム塩水溶液を得た。

【0038】（実施例2）温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量1100のモノメトキシポリエチレングリコール100重量部、マレイン酸7重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸10重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.9重量部を別々に、2時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（48%溶液）を、攪拌しながらpH7.5となる量加え、グラフト重合体2のナトリウム塩水溶液を得た。

【0039】（比較例1）温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量1100のポリエチレングリコール100重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸23重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.2重量部を別々に、2時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（48%溶液）を加えてpH7.5にまで中和し、比較グラフト重合体1のナトリウム塩水溶液を得た。

【0040】（比較例2）温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量1100のモノメトキシポリエチレングリコール100

重量部、マレイン酸14.6重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸19.7重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.2重量部を別々に、2時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（48%溶液）を、攪拌しながらpH7.5となる量加え、比較グラフト重合体2のナトリウム塩水溶液を得た。

【0041】（比較例3）温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール100重量部、マレイン酸20.4重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸29.6重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2.5重量部を別々に、2時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（48%溶液）を、攪拌しながらpH7.5となる量加え、比較グラフト重合体3のナトリウム塩水溶液を得た。

【0042】（実施例3）実施例1、2及び比較例1、2及び3で得られたグラフト重合体の耐ゲル性試験を以下の測定方法で行い、結果を表1にまとめた。

【0043】測定方法

1. 硝酸亜鉛6水和物10g、塩化カルシウム2水和物10g、グラフト重合体のナトリウム塩水溶液（濃度25重量%）を10g、さらにイオン交換水10gを加え、トータル40gの試験液を調整した。

【0044】2. この試験液を密閉し、80℃の恒温槽中に30分間静置した後、島津分光光度系で1cm石英セルでUV波長380nmで吸光度を測定した。

【0045】3. 得られた数値をもって耐ゲル性とした。

【0046】即ち、ゲル化度の値が小さい方が耐ゲル性に優れており、0.5以下が好ましく、0.2以下がより好ましい。

【0047】（実施例4）実施例1、2及び比較例1、2、3で得られたグラフト重合体の洗剤組成物としての性能を評価するため、以下に示す洗浄性試験を行い、結果を表5に示した。

【0048】試験法

1. 表2に示した成分の人工汚垢を四塩化炭素中に分散させて人工汚垢液を調整し、綿の白布をこの人工汚垢液を通した後、乾燥、切断することにより、10cm×10cmの汚染布を作成した。

【0049】2. 表3に示した洗剤組成物を用いて、表4に示した洗濯条件で汚染布の洗濯を行い、汚染布を乾燥した後、反射率の測定を行なった。

【0050】3. 以下の式から洗浄率を求めた。

【0051】洗浄率＝（洗浄後の反射率－洗浄前の反射率）／（白布の反射率－洗浄前の反射率）×100

（実施例5）実施例1、2及び比較例1、2、3で得られたグラフト重合体の洗剤組成物としての性能を評価するため、以下に示す洗浄性試験を行い、結果を表9に示した。

【0052】試験法

1. 表6に示した成分の人工汚垢を四塩化炭素中に分散させて人工汚垢液を調整し、綿の白布をこの人工汚垢液を通した後、乾燥、切断することにより、10cm×10cmの汚染布を作成した。

【0053】2. 表7に示した洗剤組成物を用いて、表8に示した洗濯条件で汚染布の洗濯を行い、汚染布を乾燥した後、反射率の測定を行なった。

【0054】3. 以下の式から洗浄率を求めた。

【0055】洗浄率＝（洗浄後の反射率－洗浄前の反射率）／（白布の反射率－洗浄前の反射率）×100

【0056】

【表1】

耐ゲル性試験結果

	耐ゲル性
実施例 1	0.148
実施例 2	0.125
比較重合体 1	0.248
比較重合体 2	0.176
比較重合体 3	1.40

【0057】

【表2】

汚垢組成

成 分	重量%
カーボンブラック（油化学協会指定）	0.5
粘土	49.75
ミリスチン酸	8.3
オレイン酸	8.3
トリステアリン酸	8.3
トリオレイン	8.3
コレステリン	4.38
コレステリンステアレート	1.08
パラフィンロウ（m.p.50～52℃）	0.552
スクワレン	0.552

【0058】

【表3】

洗剤組成物

成 分	重量%
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（C=11.5）	20
ポリオキシエチレンアルキルエーテル（C=12，EO=8）	15
ゼオライト	20
酵素（プロテアーゼ）	0.5
グラフト重合体ナトリウム塩粉末	20
炭酸ナトリウム	15
1号珪酸ナトリウム	9.5

【0059】

【表4】

洗濯条件

洗濯条件	
温 度	20℃
浴 比	1/60
洗剤濃度	0.3%
水 質	水道水
ターボメータ	10分間

ターボメータ：上原製作所（株）製

【0060】

【表5】

洗浄性試験結果

	洗浄率（%）
実施例 1	70.4
実施例 2	71.2
比較重合体 1	51.3
比較重合体 2	56.5
比較重合体 3	47.8

【0061】

【表6】

汚垢組成

成 分	重量%
カーボンブラック (油化学協会指定)	0.5
粘 土	49.75
ミリスチン酸	8.3
オレイン酸	8.3
トリステアリン酸	8.3
トリオレイン	8.3
コレステリン	4.38
コレステリンステアレート	1.09
パラフィンロウ (m.p.50~52℃)	0.552
スクワレン	0.552

【0062】

【表7】

洗剤組成物

成 分	重量%
ポリオキシエチレンアルキル エーテル (C=12, EO=8)	89.5
酵素 (プロテアーゼ)	0.5
グラフト重合体ナトリウム塩粉末	5
エタノール	5

【0063】

【表8】

洗濯条件	
温 度	5℃
浴 比	1/60
洗剤濃度	0.5%
水 質	水道水
ターボトメータ	10分間

ターボトメータ：上島製作所 (株) 製

【0064】

【表9】

洗浄性試験結果

	洗浄率 (%)
実施例 1	75.4
実施例 2	74.8
比較重合体 1	53.3
比較重合体 2	57.7
比較重合体 3	51.8

【0065】

【発明の効果】本発明で得られた水溶性グラフト重合体は、エチレンオキシドを50mol%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のポリエーテル化合物 (A) に対して、(メタ) アクリル酸 (b1) 40~90mol%およびエチレン性不飽和ジカルボン酸 (b2) 10~60mol%からなる単量体成分 (B) を5重量%以上25重量%未満の量でグラフト重合することで、耐ゲル性に優れ、洗剤組成物としての性能も優れていることが明確であると言える。

【0066】従って本発明では、グラフトされる単量体の仕込量を特定範囲とし、さらに単量体成分の中でエチレン性不飽和ジカルボン酸を10mol%以上含有させることで耐ゲル性が向上し、洗浄力向上作用も大きく改良された水溶性グラフト重合体が見い出されたものである。